

PHOTOSENSITIVE TRANSFER MATERIAL AND IMAGE FORMING METHOD

Patent Number: JP5173320
Publication date: 1993-07-13
Inventor(s): SATO MORIMASA; others: 03
Applicant(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD
Requested Patent: ☐ JP5173320
Application Number: JP19920088875 19920409
Priority Number(s):
IPC Classification: G03F7/004; G02B5/20; G03F7/11
EC Classification:
Equivalents: JP2794242B2

Abstract

PURPOSE:To obtain a photosensitive transfer material suitable for dry transfer to a base body having a rough surface, and to obtain an image forming method using this material.

CONSTITUTION:On a temporal supporting body, there are formed an alkali-soluble thermoplastic resin layer, intermediate layer, and photosensitive resin layer in this order to obtain a photosensitive transfer material in a manner that adhesion strength between the thermoplastic resin layer and the temporal supporting body is smallest. Picture images are formed on a permanent supporting body with using this photosensitive transfer material by tightly adhering the photosensitive resin layer and the permanent supporting body while at least heating, peeling the interface of the temporal supporting body and the thermoplastic resin layer, exposing the photosensitive resin layer to light through the thermoplastic resin layer and the intermediate layer, and developing the pattern. In this process, the alkali-soluble thermoplastic resin layer and the intermediate layer are removed with using such a developer that can develop the alkali-soluble thermoplastic resin layer and the intermediate layer but does not substantially develop the photosensitive resin layer, and then the photosensitive resin layer is developed to form picture images. Thereby, overfatigue of the developer or irregular development can be prevented.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-173320

(43)公開日 平成 5 年(1993) 7 月13日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/004	5 1 3			
G 0 2 B 5/20	1 0 1	7348-2K		
G 0 3 F 7/11				

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平4-88875

(22)出願日 平成 4 年(1992) 4 月 9 日

(31)優先権主張番号 特願平3-153227

(32)優先日 平 3 (1991) 6 月25日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 佐藤 守正

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72)発明者 岩崎 政幸

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72)発明者 篠崎 文明

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感光性転写材料及び画像形成方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 凹凸のある基体に乾式転写するのに適した感光性転写材料、及びそれを用いた画像形成方法を提供する。

【構成】 仮支持体上に、アルカリ可溶な熱可塑性樹脂層、中間層、感光性樹脂層をこの順に設け、該熱可塑性樹脂層と該仮支持体の間の接着力が最も小さい。この感光性転写材料を用い、感光性樹脂層と永久支持体を少なくとも加熱しながら密着させた後、該仮支持体と熱可塑性樹脂層の界面で剥離し、該感光性樹脂層に該熱可塑性樹脂層と該中間層を介してパターン露光し、現像して該永久支持体上に画像を形成する。この際、アルカリ可溶な熱可塑性樹脂層及び中間層を現像することができ、且つ感光性樹脂層は実質的に現像しない現像液を用いてアルカリ可溶な熱可塑性樹脂層及び中間層を除去し、次いで、感光性樹脂層を現像する画像形成方法により、現像液の過度の疲労、現像むらの発生を防止できる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 仮支持体上に、アルカリ可溶な熱可塑性樹脂層、中間層、感光性樹脂層をこの順に設け、該熱可塑性樹脂層と該仮支持体の間の接着力が最も小さいことを特徴とする感光性転写材料。

【請求項 2】 請求項 1 において、該中間層が酸素に対してわずかな透過性を有するに過ぎないことを特徴とする感光性転写材料。

【請求項 3】 請求項 1 もしくは請求項 2 において、該中間層が少なくとも水もしくは水溶液に可溶性もしくは分散性であることを特徴とする感光性転写材料。

【請求項 4】 請求項 3 において、該中間層が、中間層固形分の 1～75 重量%のポリビニルピロリドンを含むことを特徴とする感光性転写材料。

【請求項 5】 請求項 1 において、該仮支持体の少なくとも一方の面に導電性層を設けるかもしくは該仮支持体に導電性を付与することにより、該仮支持体の表面電気抵抗が $10^{13} \Omega$ 以下であることを特徴とする感光性転写材料。

【請求項 6】 請求項 1、請求項 2、請求項 3、請求項 4 もしくは請求項 5 の感光性転写材料を用い、該感光性樹脂層と永久支持体を少なくとも加熱しながら密着させた後、該仮支持体と熱可塑性樹脂層の界面で剥離し、該感光性樹脂層に該熱可塑性樹脂層と該中間層を介してパターン露光し、現像して該永久支持体上に画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 7】 感光性樹脂層が異なる色に着色された請求項 1、請求項 2、請求項 3、請求項 4、もしくは請求項 5 の感光性転写材料を用い、請求項 6 の工程を 2 回以上繰り返すことを特徴とする画像形成方法。

【請求項 8】 請求項 1、請求項 2、請求項 3、請求項 4 もしくは請求項 5 の感光性転写材料を用い、該感光性樹脂層と永久支持体を少なくとも加熱しながら密着させた後、該仮支持体と熱可塑性樹脂層の界面で剥離し、該感光性樹脂層に該熱可塑性樹脂層と該中間層を介してパターン露光後、該熱可塑性樹脂層および中間層を現像除去し、次いで該感光性樹脂層を現像することを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明は、凹凸のある基体に乾式転写するのに適当な感光性転写材料、及びそれを用いた画像形成方法に関する。本発明に成る感光性転写材料及び画像形成方法は、液晶表示体等に使用するカラーフィルターの作成や、プリント配線基板の作成に好適に用いられる。

【0002】

【従来の技術】 基体に感光性樹脂層を転写するための画像形成材料は、例えば特公昭 56-40824 から公知である。これはプリント配線、凹版凸版印刷版、ネーム

プレート、多色試し刷り見本、オフセット印刷版及びスクリーン印刷ステンシル等の製造に用いられる。転写材料は支持体、分離層、光重合性層から成り、基体と光重合性層を張合わせ、その後仮支持体のみを引き剥がし、分離層を通して露光、現像し基体の上に画像を形成する。この場合、分離層は酸素遮断の役割を果し、空気中の露光に対して有利に働き、またその厚みも $0.5 \mu\text{m}$ から $5 \mu\text{m}$ 程度と非常に薄いので解像力の面でも問題はない。しかし、転写される基体上にある程度の凹凸が存在する場合には、その上に非常に薄い光重合性層を転写する際に光重合性層と基体の間に気泡等がとじ込められてしまい、転写不良を起こす。

【0003】 特開平 2-213849 には、支持体と感光性樹脂層の間にポリビニルアルコール誘導体等の中間層を設けた転写材料が開示されているが、それらは仮支持体との剥離性、溶解特性の改良を目的としており、下地に凹凸がある場合の転写性については何等考慮されていない。

【0004】 特開昭 63-309946 には、永久支持体上の微少な不規則性または、永久支持体上もしくは転写層上または両者の上にある微少なゴミ、ホコリ等の粒子により永久支持体に対する転写層の十分な接着が妨げられるので、転写不良を生じること、この好ましくない接着不良の防止のため、圧縮性の一時支持体を使用することが記載されている。この方法は確かに有効ではあるが、室温で非粘着性の感光性樹脂層をその層の厚みと同様な厚みの凹凸を持った永久支持体上に気泡を生じる事なく転写するにはまだまだ不十分であった。

【0005】 特願平 3-120228 には、仮支持体、特にゼラチン下塗りしたプラスチックフィルムの上に、熱可塑性樹脂層、分離層、感光性樹脂層を、この順設けた感光性転写材料を用いて、感光性樹脂層を支持体に密着させた後、仮支持体と熱可塑性樹脂層を同時に剥離除去して感光性樹脂層を支持体に転写する方法が開示されているが、この方法では、熱可塑性樹脂層と分離層の剥離性を制御することが必ずしも容易ではなく、剥離作業の自動化等の面から、十分に満足できる方法とは言い難かった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の第一の目的は、感光性転写材料の感光性樹脂層を仮支持体から永久支持体へ転写する際に、微小なゴミ・気泡・永久支持体の段差等に起因する転写不良が無いように転写可能で、かつ仮支持体と申し分のない離型性を示し、同時に空気中の露光を可能ならしめる感光性転写材料、及びその材料を用いた画像形成方法を提供することである。本発明の第二の目的は、基板の汚れの無い画像を与える感光性転写材料、及びその材料を用いた画像形成方法を提供することである。本発明の第三の目的は、仮支持体の剥離時の帯電によるシヨックやゴミの付着を防止することの

できる感光性転写材料、及びそれを用いた画像形成方法を提供することである。本発明の第四の目的は、画素を現像する現像液の疲労や現像むらを防止するための、画像形成方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の第一、第二の目的は、仮支持体上に、アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層、中間層、感光性樹脂層をこの順に設け、該熱可塑性樹脂層と該仮支持体の間の接着力が最も小さいことを特徴とする感光性転写材料、及びこの感光性転写材料を用い、感光性樹脂層と永久支持体を少なくとも加熱しながら、必要に応じて加圧しながら密着させた後、該仮支持体と熱可塑性樹脂層の界面で剥離し、該感光性樹脂層に該熱可塑性樹脂層と該中間層を介してパターン露光し、現像して該永久支持体上に画像を形成することの特徴とする画像形成方法により達成された。本発明の第三の目的は、上記感光性転写材料において、該仮支持体の表面電気抵抗が $10^{13} \Omega$ 以下であることを特徴とする感光性転写材料により達成された。本発明の第四の目的は、アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層及び中間層を現像することができ、且つ感光性樹脂層は実質的に現像しない現像液を用いてアルカリ可溶性熱可塑性樹脂層及び中間層を除去し、次いで、感光性樹脂層を現像する画像形成方法により達成された。以下、本発明について詳細に説明する。

【0008】本発明の感光性転写材料の仮支持体としては、熱可塑性樹脂層と申分の無い剥離性を有し、化学的および熱的に安定であって、また可撓性の物質で構成されるべきであり、具体的にはテフロン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン等薄いシートもしくはこれらの積層物が好ましい。良好な剥離性を得るためには、グロー放電等の表面処理はせず、またゼラチン等の下塗も設けない。仮支持体の厚みは $5 \mu m \sim 300 \mu m$ が適当であり、好ましくは $20 \mu m \sim 150 \mu m$ である。

【0009】感光性転写材料の転写条件によつては、転写中に熱可塑性樹脂が周囲にはみ出して永久支持体を汚染することがある。この現象を防止するためには、これらの熱可塑性樹脂の内、アルカリ水溶液に溶解するものが好ましい。アルカリ水溶液に溶解するものであれば、後の処理により容易に除去することが可能だからである。アルカリ水溶液は本発明の感光性樹脂のアルカリ現像液と同じものでもよいし、異なってもよい。また、本発明のアルカリ水溶液とはアルカリ性物質の希薄水溶液であるが、さらに水と混和性の有機溶剤を少量添加したものも含まれる。適当なアルカリ性物質はアルカリ金属水酸化物類（例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム）、アルカリ金属炭酸塩類（例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム）、アルカリ金属重炭酸塩類（炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム）、アルカリ金属ケイ酸塩類（ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム）アルカ

リ金属メタケイ酸塩類（メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム）、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、モルホリン、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類（例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド）または磷酸三ナトリウムである。アルカリ性物質の濃度は、 0.01 重量%～ 30 重量%であり、 pH は $8 \sim 14$ が好ましい。適当な水と混和性の有機溶剤は、メタノール、エタノール、 2 -プロパノール、 1 -プロパノール、ブタノール、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ n -ブチルエーテル、ベンジルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、 ϵ -カプロラクトン、 γ -ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、乳酸エチル、乳酸メチル、 ϵ -カプロラクタム、 N -メチルピロリドンである。水と混和性の有機溶剤の濃度は 0.1 重量%～ 30 重量%である。またさらに公知の界面活性剤を添加することができる。界面活性剤の濃度は 0.01 重量%～ 10 重量%が好ましい。

【0010】熱可塑性樹脂層を構成する樹脂は、実質的な軟化点が $80^\circ C$ 以下であることが好ましい。軟化点が $80^\circ C$ 以下のアルカリ可溶性の熱可塑性樹脂としては、エチレンとアクリル酸エステル共重合体のケン化物、スチレンと（メタ）アクリル酸エステル共重合体のケン化物、ビニルトルエンと（メタ）アクリル酸エステル共重合体のケン化物、ポリ（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸ブチルと酢酸ビニル等の（メタ）アクリル酸エステル共重合体などのケン化物、から少なくとも1つ選ばれるのが好ましいが、さらに「プラスチック性能便覧」（日本プラスチック工業連盟、全日本プラスチック成形工業連合会編著、工業調査会発行、1968年10月25日発行）による軟化点が約 $80^\circ C$ 以下の有機高分子のうちアルカリ水溶液に可溶なものを使用することができる。また軟化点が $80^\circ C$ 以上の有機高分子物質においてもその有機高分子物質中に該高分子物質と相溶性のある各種の可塑剤を添加して実質的な軟化点を $80^\circ C$ 以下に下げることが可能である。またこれらの有機高分子物質中に仮支持体との接着力を調節するために実質的な軟化点が $80^\circ C$ を越えない範囲で各種のポリマーや過冷却物質、密着改良剤あるいは界面活性剤、離型剤、等を加えることが可能である。好ましい可塑剤の具体例としては、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ジオクチルフタレート、ジヘプチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、クレジルジフェニルフォスフェートビフェニルジフェニルフォスフェートを挙げることができる。熱可塑性樹脂層の厚みは $6 \mu m$ 以上が好ましい。この理由としては熱可塑性樹脂層の厚みが $5 \mu m$ 以下であると $1 \mu m$

以上の下地の凹凸を完全に吸収することが不可能であるためである。また、上限については、現像性、製造適性から約100 μ m以下、好ましくは約50 μ m以下である。

【0011】中間層としては水またはアルカリ水溶液に分散または溶解し、低い酸素透過性を示すものであれば良く、公知のものが使用できる。例えば、特開昭46-2121号や特公昭56-40824号の各明細書に記載のポリビニルエーテル／無水マレイン酸重合体、カルボキシアルキルセルロースの水溶性塩、水溶性セルロースエーテル類、カルボキシアルキル澱粉の水溶性塩、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、各種のポリアクリルアミド類、各種の水溶性ポリアミド、ポリアクリル酸の水溶性塩、ゼラチン、エチレンオキサイド重合体、各種の澱粉およびその類似物からなる群の水溶性塩、スチレン／マレイン酸の共重合体、およびマレイネート樹脂さらにこれらの2種以上の組み合わせが挙げられる。特に好ましいのは、ポリビニルアルコールとポリビニルピロリドンの組み合わせである。ポリビニルアルコールは鹸化率が80%以上であるものが好ましく、ポリビニルピロリドンの含有量は中間層固形分の1重量%～75重量%が好ましく、より好ましくは1重量%～60重量%、更に好ましくは10重量%～50重量%である。1重量%未満では、感光性樹脂層との十分な密着が得られず、75重量%を越えると、酸素遮断能が低下する。中間層の厚みは非常に薄く、約0.1～5 μ m、特に0.5～2 μ mである。約0.1 μ m未満だと酸素の透過性が高すぎ、約5 μ mを越えると、現像時または中間層除去時に時間がかかりすぎる。

【0012】感光性樹脂層は少なくとも150℃以下の温度で軟化もしくは粘着性になることが好ましく、熱可塑性であることが好ましい。公知の光重合性組成物を用いた層の大部分はこの性質を有するが、公知層の一部は、熱可塑性結合剤の添加あるいは相溶性の可塑剤の添加によって更に改質することができる。本発明の感光性樹脂層の素材としては公知の、例えば特願平2-82262に記載されている感光性樹脂がすべて使用できる。具体的には、ネガ型ジアゾ樹脂とバインダーからなる感光性樹脂層、光重合性組成物、アジド化合物とバインダーとからなる感光性樹脂組成物、桂皮酸型感光性樹脂組成物等が挙げられる。その中でも特に好ましいのは光重合性樹脂である。その光重合性樹脂は光重合開始剤、光重合性モノマーおよびバインダーを基本構成要素として含む。また、感光性樹脂としてはアルカリ水溶液により現像可能なものと、有機溶剤により現像可能なものが知られているが、公害防止、労働安全性の確保の観点からアルカリ水溶液現像可能なものが好ましい。

【0013】本発明の感光性樹脂層のアルカリ現像液としては、アルカリ性物質の希薄水溶液であるが、さらに水と混和性の有機溶剤を少量添加したものも含まれる。

適当なアルカリ性物質はアルカリ金属水酸化物類（例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム）、アルカリ金属炭酸塩類（例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム）、アルカリ金属重炭酸塩類（炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム）、アルカリ金属ケイ酸塩類（ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム）アルカリ金属メタケイ酸塩類（メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム）、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、モルホリン、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類（例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド）または燐酸三ナトリウムである。アルカリ性物質の濃度は、0.01重量%～30重量%であり、pHは8～14が好ましい。適当な水と混和性の有機溶剤は、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、ブタノール、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノn-ブチルエーテル、ベンジルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、 ϵ -カプロラクトン、 γ -ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、乳酸エチル、乳酸メチル、 ϵ -カプロラクタム、N-メチルピロリドンである。水と混和性の有機溶剤の濃度は0.1重量%～30重量%である。またさらに公知の界面活性剤を添加することができる。界面活性剤の濃度は0.01重量%～10重量%が好ましい。現像液は、浴液としても、あるいは噴霧液としても用いることができる。光重合性遮光材料層の未硬化部分を除去するには現像液中で回転ブラシで擦るか湿潤スポンジで擦るなどの方法を組み合わせることができる。現像液の液温度は通常室温付近から40℃が好ましい。現像処理の後に水洗工程を入れることも可能である。

【0014】現像は、熱可塑性樹脂層、中間層および感光性樹脂層を一度に処理してもよいが、現像むらや感光性樹脂層現像時の現像液疲労を少なくするため、熱可塑性樹脂層および中間層を先に現像除去した後で感光性樹脂層の現像を行ってもよい。熱可塑性樹脂層および中間層の現像液は、前記溶剤もしくは水性の現像液が用いられるが、該熱可塑性樹脂層および中間層の現像の際に感光性樹脂層に影響の少ない現像液を用いることが好ましい。これは、熱可塑性樹脂層及び中間層と感光性樹脂層との間に溶解速度の差を持つ現像液を選ぶことにより、また液温、スプレー圧、擦りの力など現像処理条件を組み合わせることによって達成できる。例えば、感光性樹脂層の現像に要する最小の時間が、熱可塑性樹脂層および中間層の現像に要する最小時間の2倍以上になるような現像液を熱可塑性樹脂層および中間層の現像液として選べば、感光性樹脂層が実質的に現像されることなく熱可塑性樹脂層および中間層のみを現像除去する事ができる。その後さらに感光性樹脂層用の現像液で現像するこ

とによって、該感光性樹脂用現像液が熱可塑性樹脂および中間層の現像で疲労することなく、さらに感光性樹脂層の現像の際前もって熱可塑性樹脂および中間層を除去しているので、同一現像液で一度に現像する場合に比べて、基板内での熱可塑性樹脂層の現像むらに起因する感光性樹脂層の現像むらは発生せず現像状態の均一な画像が得られる。熱可塑性樹脂層および中間層は、水または前記現像液で剥離除去させてもよい。剥離除去の方法は浴液、スプレー、および現像液中で回転ブラシや湿潤したスポンジで擦るなどの方法を組み合わせることができる。

【0015】感光性樹脂層には更に、染料、顔料を添加することができる。すべての顔料は感光性樹脂層中に均一に分散されており、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下の粒径、特に好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下の粒径を有していなければならない。カラーフィルターの作成に当たっては、顔料としては $0.5\mu\text{m}$ 以下の粒径のものが好ましい。好ましい染料ないし顔料の例は次の通りである。ビクトリア・ビューアブルーBO (C. I. 42595)、オーラミン (C. I. 41000)、ファット・ブラックHB (C. I. 26150)、モノライト・エローGT (C. I. ピグメントエロー12)、パーマネント・エローGR (C. I. ピグメント・エロー17)、パーマネント・エローHR (C. I. ピグメント・エロー83)、パーマネント・カーミンFBB (C. I. ピグメント・レッド146)、ホスターバームレッドESB (C. I. ピグメント・バイオレット19)、パーマネント・ルビーFBH (C. I. ピグメント・レッド11)、ファステル・ピンクBスプラ (C. I. ピグメント・レッド81)、モナストラル・ファースト・ブルー (C. I. ピグメント・ブルー15)、モノライト・ファースト・ブラックB (C. I. ピグメント・ブラック1) 及びカーボン。さらにカラーフィルターを形成するのに適当な顔料としては、C. I. ピグメント・レッド97、C. I. ピグメント・レッド122、C. I. ピグメント・レッド149、C. I. ピグメント・レッド168、C. I. ピグメント・レッド177、C. I. ピグメント・レッド180、C. I. ピグメント・レッド192、C. I. ピグメント・レッド215、C. I. ピグメント・グリーン7、C. I. ピグメント・グリーン36、C. I. ピグメント・ブルー15:1、C. I. ピグメント・ブルー15:4、C. I. ピグメント・ブルー15:6、C. I. ピグメント・ブルー22、C. I. ピグメント・ブルー60、C. I. ピグメント・ブルー64を挙げることができる。

【0016】また感光性樹脂層の上には、貯蔵の際の汚染や損傷から保護するために薄い被覆シートを設けることが好ましい。被覆シートは仮支持体と同じかまたは類似の材料からなっても良いが、感光性樹脂層から容易に分離されねばならない。被覆シート材料としては例えば

シリコーン紙、ポリオレフィンもしくはポリテトラフルオルエチレンシートが適当である。被覆シートの厚みは約 $5\sim 100\mu\text{m}$ であるのが好ましい。特に好ましくは $10\sim 30\mu\text{m}$ 厚のポリエチレンまたはポリプロピレンフィルムである。

【0017】本発明の感光性転写材料は、仮支持体上に熱可塑性樹脂層溶液を施し、乾燥することにより熱可塑性樹脂層を設け、その後熱可塑性樹脂層上に熱可塑性樹脂層を溶解しない溶剤からなる中間層材料の溶液を塗布し、乾燥し、その後感光性樹脂層を中間層を溶解しない溶剤で塗布、乾燥して設ける。または別の被覆シート上に感光性樹脂層を設けて、前記の仮支持体上に熱可塑性樹脂層及び中間層を有するシートの両方のシートを中間層と感光性樹脂層が接するように相互に貼り合わせることもまたは、別の被覆シートとして、熱可塑性樹脂層を有する仮支持体を用意し、この熱可塑性樹脂層を、被覆シート上の感光性樹脂層及び中間層からなるシートの中間層とを貼り合わせるにより有利に製造される。

【0018】ここで、永久支持体上に感光性転写材料の感光性樹脂層を張り合わせた後で仮支持体を剥そうとすると、フィルムと人体が帯電して不快な電撃ショックを受けることがあり、更に、この帯電のために周囲からゴミを吸い寄せて引き続く露光工程で未露光部が生じ、ピンホールの原因となることがある。本発明の感光性転写材料においては、帯電を防止するため、仮支持体の少なくとも一方の面に導電性層を設けてその表面電気抵抗を $10^{13}\Omega$ 以下としたか、あるいは仮支持体自体に導電性を付与してその表面電気抵抗を $10^{13}\Omega$ 以下としたものを用いることが好ましい。仮支持体に導電性を付与するには、仮支持体中に導電性物質を含有させれば良い。例えば、金属酸化物の微粒子や帯電防止剤を練り込んでおく方法が好適である。金属酸化物としては、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化錫、酸化アルミニウム、酸化インジウム、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化バリウム、酸化モリブデンの中から選ばれた少なくとも1種の結晶性金属酸化物、及び／またはその複合酸化物の微粒子である。帯電防止剤としては例えば、アニオン界面活性剤としてアルキル燐酸塩系（例えば、花押石鹼（株）のエレクトロストリッパーA、第一工業製薬（株）のエレノンNo19等が、両性界面活性剤としてベタイン系（例えば、第一工業製薬（株）のアモーゲンK、等）が、非イオン界面活性剤としてポリオキシエチレン脂肪酸エステル系（例えば、日本油脂（株）のニツサンノニオンL、等）、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系（例えば、花王石鹼（株）のエマルゲン106、120、147、420、220、905、910、日本油脂（株）のニツサンノニオンE、等）が有用である。その他、非イオン界面活性剤としてポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル系、多価アルコール脂肪酸エステル系、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル系、

ポリオキシエチレンアルキルアミン系等のものが用いられる。支持体上に導電性層を設ける場合には、導電性層としては公知のものの中から適宜選択して用いる事ができるが、特に導電性物質として、 ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 BaO 、 MoO_3 の中から選ばれた少なくとも1種の結晶性金属酸化物、及び／またはその複合酸化物の微粒子を含有させる方法が、湿度に影響されない導電性を示すので好ましい。結晶性金属酸化物またはその複合酸化物の微粒子は、その体積抵抗が $10^7 \Omega \cdot cm$ 以下である事が好ましく、特に $10^5 \Omega \cdot cm$ 以下である事が好ましい。また、その粒子サイズは、 $0.01 \sim 0.7 \mu m$ 、特に $0.02 \sim 0.5 \mu m$ である事が好ましい。

【0019】導電性の結晶性金属酸化物及びその複合酸化物の微粒子の製造方法については、特開昭56-143430号に詳細に記載されているが、それらについて略述すれば、第1に金属酸化物微粒子を焼成により作製し、導電性を向上させる異種原子の存在下で熱処理する方法、第2に焼成により金属酸化物微粒子を製造するときに導電性を向上させる為の異種原子を共存させる方法、第3に焼成により金属微粒子を製造する際に雰囲気中の酸素濃度を下げて、酸素欠陥を導入する方法等である。異種原子を含む例としては ZnO に対して Al 、 In 等、 TiO_2 に対しては Nb 、 Ta 等、 SnO_2 に対しては、 Sb 、 Nb 、ハロゲン元素等が挙げられる。異種原子の添加量は $0.01 \sim 30 mol\%$ の範囲が好ましく、 $0.1 \sim 10 mol\%$ が特に好ましい。導電性粒子の使用量は $0.05 g/m^2 \sim 20 g/m^2$ がよく、 $0.1 g/m^2 \sim 10 g/m^2$ が特に好ましい。

【0020】本発明に係る導電性層には、バインダーとして、ゼラチン、セルロースナイトレート、セルローストリアセテート、セルロースジアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート等のようなセルロースエステル、塩化ビニリデン、塩化ビニル、スチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、アルキル（アルキル基 $C1 \sim C4$ ）アクリレート、ビニルピロリドン等を含むホモポリマーまたは、共重合体、可溶性ポリエステル、ポリカーボネート、可溶性ポリアミド等を使用することができる。これらのバインダー中への導電性粒子の分散に際しては、チタン系分散剤或いはシラン系分散剤のような分散液を添加してもよい。またバインダー架橋剤等を加えても何らさしつかえはない。チタン系分散剤としては、米国特許4,069,192号、同4,080,353号等に記載されているチタネート系カップリング剤、及びブレンアクト

（商品名：味の素（株）製）等を挙げる事ができる。シラン系分散剤としては、例えばビニルトリクロルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメ

トキシシラン等が知られており「シランカップリング剤」として信越化学（株）等から市販されている。バインダー架橋剤としては、例えば、エポキシ系架橋剤、イソシアネート系架橋剤、アジリジン系架橋剤、エポキシ系架橋剤等を挙げる事ができる。本発明における好ましい導電性層は、導電性微粒子をバインダーに分散させ支持体上に設けることにより、または支持体に下引処理をほどこし、その上に伝導性微粒子を被着させることにより設けることができる。

【0021】本発明において導電性層が支持体の感光性樹脂層とは反対側の面に設けられる場合には、耐傷性を良好なものとするために、導電性層の上に更に疎水性重合体層を設ける事が好ましい。この場合、疎水性重合体層は、有機溶剤に溶解した溶液または水性ラテックスの状態で塗布すればよく、塗布量は乾燥重量にして $0.05 g/m^2 \sim 1 g/m^2$ 程度がよい。疎水性重合体としては、セルロースエステル（例えばニトロセルロース、セルロースアセテート）、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルアクリレート等を含むビニル系ポリマーや有機溶剤可溶性ポリアミド、ポリエステル等のポリマーを挙げる事ができる。この層には、すべり性を付与するためのすべり剤、例えば特開昭55-79435号に記載があるような有機カルボン酸アミド等を使用しても差しつかえないし、またマツト剤等を加えることも何ら支障はない。このような疎水性重合体層を設けても本発明の導電性層の効果は実質的に影響を受けない。下塗層を設ける場合には、特開昭51-135526号、米国特許3,143,421号、同3,586,508号、同2,698,235号、同3,567,452号等に記載されているような塩化ビニリデン系共重合体、特開昭51-114120号、米国特許3,615,556号等に記載されているようなブタジエン等のジオレフィン系共重合体、特開昭51-58469号等に記載されているようなグリシジルアクリレートまたはグリシジルメタアクリレート含有共重合体、特開昭48-24923号等に記載されているようなポリアミド・エビクロロヒドリン樹脂、特開昭50-39536号に記載されているような無水マレイン酸含有共重合体等を用いる事ができる。本発明においては、また、特開昭56-82504号、特開昭56-143443号、特開昭57-104931号、特開昭57-118242号、特開昭58-62647号、特開昭60-258541号等に表示されている導電性層も適宜用いる事ができる。

【0022】導電性層を、仮支持体フィルムと同一または異なったプラスチック原料に含有せしめ、仮支持体用フィルムを押し出す際に同時に共押し出した場合には、接着性、耐傷性に優れた導電性層を容易に得る事ができるので、この場合には前記の疎水性重合体層や下塗層を設ける必要がなく、本発明における導電性層の特に好ましい実施態様である。導電性層を塗布する場合に

は、ローラーコート、エアナイフコート、グラビアコート、バーコート、カーテンコート等、通常の方法が採用できる。本発明の画像形成材料を使用して帯電による静電ショックを防止するためには、導電性層または導電性を付与した支持体の表面電気抵抗値を $10^{13} \Omega$ 以下とする事が必要であり、特に $10^{12} \Omega$ 以下とする事が好ましい。

【0023】滑り性を良化するため、または該感光性樹脂層の仮支持体裏面との不都合な接着を防止するため、仮支持体の裏面に公知の微粒子含有滑り性組成物や、シリコーン化合物を含有する離型剤組成物、等を塗布することも有用である。

【0024】支持体の、熱可塑性樹脂層を設けない側の面に導電性層を設ける場合には、該熱可塑性樹脂層と支持体の接着力を上げるため、支持体に、例えばグロー放電処理、コロナ処理、紫外線照射処理などの表面処理、フェノール性物質、ポリ塩化ビニリデン樹脂、スチレンブタジエンゴム、ゼラチン等の下塗り処理、さらにこれらの処理を組み合わせた処理を行うことができる。熱可塑性樹脂がアルカリ可溶性である場合には、これらの中で、コロナ処理後にゼラチンを下塗りしたポリエチレンテレフタレートフィルムが特に優れた密着を与えるので好ましい。その場合のゼラチン層の好ましい厚みは $0.1 \mu\text{m} \sim 2 \mu\text{m}$ である。

【0025】次ぎに、本発明の感光性転写材料を用いた画像形成方法について説明する。まず、感光性転写材料の被覆シートを取除き、感光性樹脂層を加圧、加温下で基体上に貼り合わせる。貼り合わせには、従来公知のラミネーター、真空ラミネーターが使用でき、より生産性

熱可塑性樹脂層処方H1:

メチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／ベンジル	
メタクリレート／メタクリル酸共重合体（共重合組成比（モル比）	
= 55／28.8／11.7／4.5、重量平均分子量=90000）	
	15重量部
ポリプロピレングリコールジアクリレート（平均分子量=822）	
	6.5重量部
テトレエチレングリコールジメタクリレート	1.5重量部
p-トルエンスルホンアミド	0.5重量部
ベンゾフェノン	1.0重量部
メチルエチルケトン	30重量部

【0029】次に上記熱可塑性樹脂層上に下記処方B1から成る塗布液を塗布、乾燥させ、乾燥膜厚が $1.6 \mu\text{m}$

中間層処方B1:

ポリビニルアルコール（クラレ（株）製PVA205、鹸化率=80%）	
	130重量部
ポリビニルピロリドン（GAFコーポレーション社製PVP、K-90）	
	60重量部
弗素系界面活性剤（旭硝子（株）社製サーフロンS-131）	10重量部
蒸留水	3350重量部

【0030】上記熱可塑性樹脂層及び中間層を有する4 50 枚の仮支持体の上に、それぞれ表1の処方をする、黒

を高めるためには、オートカットラミネーターの使用も可能である。その後仮支持体を剥がした後で、所定のマスク、熱可塑性樹脂層、及び中間層を介して露光し、次いで現像する。現像は公知の方法で溶剤もしくは水性の現像液、特にアルカリ水溶液に浸漬するか、スプレーからの現像液の噴霧を与えること、さらにブラシでのこすりまたは超音波を照射しつつ処理することで行なわれる。異なる色に着色した感光性樹脂層を有する感光性転写材料を用い、この工程を複数回繰り返せば多色画像を形成することができる。

【0026】本発明の感光性転写材料の主な用途はプリント配線基板の作成の他、多色画像、特に液晶ディスプレイ用等のカラーフィルター作成やカラーフィルターの保護層作成に都合が良い。プリント配線基板の作成には、基体として公知の銅張り積層板が用いられ、カラーフィルターの作成のためには、基体としては、公知のガラス板、表面に酸化珪素皮膜を形成したソーダガラス板などが用いられる。以下、本発明を実施例を用いて更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0027】

【実施例】

実施例1

厚さ $100 \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム仮支持体の上に下記の処方H1からなる塗布液を塗布、乾燥させ、乾燥膜厚が $20 \mu\text{m}$ の熱可塑性樹脂層を設けた。

【0028】

m厚の中間層を設けた。

色（B層用）、赤色（R層用）、緑色（G層用）及び青色（B層用）の4色の感光性溶液を塗布、乾燥させ、乾燥膜厚が $2\mu\text{m}$ の着色感光性樹脂層を形成した。

【0031】

【表1】

表1：着色感光層用塗布液の組成

	R層 (g)	B層 (g)	G層 (g)	K層 (g)
ベンジルメタクリレート/ メタクリル酸共重合体 (モル比=73/27, 粘度=0.12)	60	60	60	60
ペンタエリスリトール テトラアクリレート	43.2	43.2	43.2	43.2
ミヒラーズケトン	2.4	2.4	2.4	2.4
2-(o-クロロフェニル)-4,5- ジフェニルイミダゾール 二量体	2.5	2.5	2.5	2.5
イルガジン・レツドBPT (赤色)	5.4	—	—	—
スーダンブルー(青色)	—	5.2	—	—
銅フタロシアニン(緑色)	—	—	5.6	—
カーボンブラック(黒色)	—	—	—	5.6
メチルセロソルブアセテート	560	560	560	560
メチルエチルケトン	280	280	280	280

【0032】さらに上記感光性樹脂層の上にポリプロピレン（厚さ $12\mu\text{m}$ ）の被覆シートを圧着し、赤色、青色、緑色および黒色感光性転写材料を作成した。

【0033】この感光性転写材料を用いて、以下の方法でカラーフィルターを作成した。赤色感光性転写材料の被覆シートを剥離し、感光性樹脂層面を透明ガラス基板（厚さ 1.1mm ）にラミネーター（大成ラミネータ（株）製VP-11）を用いて加圧（ $0.8\text{kg}/\text{cm}^2$ ）、加熱（ 130°C ）して貼り合わせ、続いて仮支持体と熱可塑性樹脂層との界面で剥離し、仮支持体を除去した。次に所定のフォトマスクを介して露光し、1%炭酸ナトリウム水溶液で現像して不要部を除去し、ガラス基板上に赤色画素パターンを形成した。次いで、赤色画素パターンが形成されたガラス基板上に、緑色感光性転写材料を上記と同様にして貼り合わせ、剥離、露光、現像を行ない、緑色画素パターンを形成した。同様な工程を青色、黒色感光性転写材料で繰り返し、透明ガラス基板上にカラーフィルターを形成した。これらの工程において、仮支持体は熱可塑性樹脂層からの申し分の無い剥

離性を示し、得られたカラーフィルターは画素の欠落がなく、下地との密着性が良好で、更に汚れも無かった。

【0034】実施例2

実施例1と同じ方法により、赤色、青色、緑色および黒色感光性転写材料を作成した。この感光性材料を用いて、実施例1と同じ方法でガラス基板（厚さ 1.1mm ）に該赤色の感光性材料を貼り合わせ、続いて仮支持体と熱可塑性樹脂層との界面で剥離し、仮支持体を除去した。次に所定のフォトマスクを介して露光後、1%トリエタノールアミン水溶液に浸漬し、浸漬したままスポンジで軽く擦ることにより熱可塑性樹脂層および中間層を剥離除去した。さらに1%炭酸ナトリウム水溶液で感光性樹脂層を現像して不要部を除去し、ガラス基板上に赤色画素パターンを形成した。同様な工程を緑色、青色、黒色感光性転写材料で繰り返し、透明ガラス基板上にカラーフィルターを形成した。得られたカラーフィルターは画素の欠落や色むらがなく、下地との密着性が良好で、更に汚れも無かった。

【0035】比較例1

100 μ m厚PETの上に実施例1で示した熱可塑性樹脂層を設けずにポリエチレンテレフタレートフィルム上に実施例1の中間層と感光性樹脂層をこの順で設けた赤色、緑色、青色および黒色感光性転写材料を作成した。実施例1と同様に各色感光性転写材料を貼り合わせ、露光、現像を繰り返し、透明ガラス基板上にカラーフィルターを作成した。この場合、2色目以降の貼り合わせ時に気泡が残り、画素の欠落が認められ、また画素中に気泡が残っているものが存在するので下地との密着も悪か

感光性樹脂層塗液処方：

メチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体（共重合組成比（モル比）＝55／28．8／11．7／4．5、重量平均分子量＝90000） 15重量部
ポリプロピレングリコールジアクリレート（平均分子量＝822） 6．5重量部
テトレエチレングリコールジメタクリレート 1．5重量部
p-トルエンスルホンアミド 0．5重量部
1，4-ビス（N，N-ジエチルアミノ）ベンゾフェノン 0．04重量部
ベンゾフェノン 1．0重量部
マラカイトグリーン蓚酸塩 0．02重量部
3-モルホリノメチル-1-フェニルトリアゾール-2-チオン 0．01重量部
ロイコクリスタルバイオレット 0．2重量部
トリプロモメチルフェニルスルホン 0．1重量部
メチルエチルケトン 30重量部

【0038】最後に該フォトレジスト層上に20 μ m厚のポリエチレンフィルム材料を積層し、ドライフィルムフォトレジストを作成した。銅表面を整面した銅張り積層板上に、該ドライフィルムフォトレジスト材料のポリエチレンフィルムを剥離した後で、ヒートロールラミネーターを用いて、該フォトレジスト層を密着しつつ、気泡の入らないようにラミネートした。表面のポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離し、除去した後で（ポリエチレンテレフタレートフィルムの剥離性は良好であった）、オーク社製、プリンターを用い、所望のプリント基板の回路パターンを有する、フォトマスクを介して、紫外線露光した後で、1%炭酸ナトリウム水溶液のスプレーを用いて、現像し、銅張り積層板上に配線パターンを有するエッチングレジストを形成した。きわめて高解像力で、剥がれなどの欠陥のない配線パターンのレジスト像が得られた。塩化第二銅エッチャントをスプレーすることにより、該エッチングレジストにより覆われていない、銅部分を溶解した後で、残留するエッチングレジストのみを、2%水酸化ナトリウム水溶液のスプレーにより除去した。こうしてガラスエポキシ樹脂板上に高解像力で高精度の銅のプリント配線が形成された。

メチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体（共重合組成比（モル比）＝55／28．8／11．7／4．5、重量平均分子量＝90000）

15重量部

った。

【0036】実施例3

20 μ m厚のポリエチレンテレフタレートフィルム上に、実施例1と同じ処方の熱可塑性樹脂層を同様にして10 μ mの乾燥厚みで塗布した。この上に実施例1の中間層を同様にして、1．5 μ mの厚みで設けた。この中間層の上に、下記の感光性樹脂層塗液を塗布し、乾燥し20 μ m厚のフォトレジスト層を形成した。

【0037】

【0039】比較例2

実施例2と同様にし、但し今回は熱可塑性樹脂層を設けない感光性転写材料を作成した。この感光性転写材料を用いて、実施例2と同様に整面した銅張り積層板上に、レジストパターンを形成したところ、パターン画像は得られたが、画像の基板への密着不良が多く、実用性の無いものであった。

【0040】実施例4

実施例1に記載の処方H1よりなる、厚さ15 μ mの熱可塑性樹脂層を用いた以外は実施例1と同じ方法で多色画像を形成したが、その際の各色の転写時における気泡のこりは全く認められず、いずれの画像形状にも欠陥がなく、またピンホールも認められない多色画像がガラス板上に得られた。

【0041】実施例5

20 μ m厚のポリエチレンテレフタレートフィルム上に、実施例1の熱可塑性樹脂層を同様にして10 μ mの乾燥厚みで塗布した。この上に実施例1の中間層を同様にして、1．5 μ mの厚みで設けた。この中間層の上に、下記の感光性樹脂層塗液を塗布し、乾燥し10 μ m厚のフォトレジスト層を形成した。

ポリプロピレングリコールジアクリレート (平均分子量=822)

	6.5重量部
テトレエチレングリコールジメタクリレート	1.5重量部
p-トルエンスルホンアミド	0.5重量部
1,4-ビス(N,N-ジエチルアミノ)ベンゾフェノン	0.04重量部
ベンゾフェノン	1.0重量部
マラカイトグリーン蓚酸塩	0.02重量部
3-モルホリノメチル-1-フェニルトリアゾール-2-チオン	0.01重量部
ロイコクリスタルバイオレット	0.2重量部
トリプロモメチルフェニルスルホン	0.1重量部
メチルエチルケトン	30重量部

最後に該フォトレジスト層上に20 μ m厚のポリエチレンフィルム材料を積層し、ドライフィルムフォトレジストを作成した。該ドライフィルムフォトレジスト材料のポリエチレンフィルムを剥離した後、銅表面を整面した銅張り積層板上に、該フォトレジスト層を密着しつつ、ヒートロールラミネーターを用いて、気泡の入らないようにラミネートした。表面のポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離し、除去した後で(ポリエチレンテレフタレートフィルムの剥離性は良好であった)、オーク社製、プリンターを用い、所望のプリント基板の回路パターンを有するフォトマスクを介して紫外線露光した後で、1%炭酸ナトリウム水溶液のスプレーを用いて現像し、銅張り積層板上に配線パターンを有するレジストを

形成した。このとき、基板の周囲に熱可塑性樹脂層の滲み出しによる残留は観察されなかった。そしてきわめて高解像力で、剥がれなどの欠陥のない配線パターンのレジスト像が得られた。塩化第二銅エッチャントをスプレーすることにより、該レジストにより覆われていない銅部分を溶解した後で、残留するレジストのみを、2%水酸化ナトリウム水溶液のスプレーにより除去した。こうしてガラスエポキシ樹脂板上に高解像力で高精度の銅のプリント配線が形成された。

【0042】比較例3

実施例1に記載の処方に代え次のような処方の熱可塑性樹脂組成物を用いた。

ダイヤナールBR85 (三菱レイヨン (株) 製アクリル樹脂、重量平均分子量=250000)	1.8重量部
ダイヤナールBR77 (三菱レイヨン (株) 製アクリル樹脂、重量平均分子量=80000)	1.2重量部
トリメチロールプロパントリアクリレート	1.22重量部
テトラエチレングリコールジアクリレート	0.5重量部
p-トルエンスルホンアミド	0.32重量部
ベンゾフェノン	0.008重量部
メチルエチルケトン	12.6重量部

以下、実施例1と同じ方法で多色画像を形成したが、この場合転写時に熱可塑性樹脂層が染みだしてラミネーターのロールを汚し、その後の転写工程でガラス基板を汚す故障が発生した。この処方の熱可塑性樹脂層はアルカリ可溶性ではないので、アルカリ水溶液で現像除去することはできなかった。

【0043】比較例4

実施例3と同様にし、但し今回は比較例3の熱可塑性樹脂層を設けた感光性転写材料を作成した。この感光性転写材料を用いて、実施例3と同様に整面した銅張り積層

板上に、レジストパターンを形成したところ、ファインな画像が得られたが、画像部の周囲に熱可塑性樹脂層の滲み出しに基づく残留物があった。エッチングしたところ、この残留物の下部の銅はエッチングされずに残ってしまった。

【0044】比較例5

実施例1と同様にし、ただし今回は中間層として、ポリビニルピロリドンを含むしない下記処方を用いて作製した。

ポリビニルアルコール (クラレ (株) 製PVA205、鹸化率=80%)	190重量部
弗素系界面活性剤 (旭硝子 (株) 社製サーフロンS-131)	10重量部
蒸留水	3350重量部

こうして赤色、青色、緑色および黒色感光性転写材料を作成した。赤色感光性転写材料のカバーフィルムを剥離

し、感光性樹脂層面を透明ガラス基板(厚さ1.1ミリ)にラミネーター(大成ラミネータ(株)製VPI

I)を用いて加圧(0.8kg/cm²)、加熱(130℃)して貼り合わせ、続いて、仮支持体除去するため、仮支持体と熱可塑性樹脂層との界面で剥離しようとしたが、この層間では剥すことができず、一部が赤色感光性樹脂層と中間層の間で剥がれてしまった。この透明ガラス基板上の中間層が欠落した部分では赤色感光性樹脂層は酸素の影響を受けてしまい、感度が著しく低下した。

【0045】実施例6～10

以下の方法により、100μm厚ポリエチレンテレフタレートフィルムの片面に表面抵抗の異なる導電性層を設けた試料(a)～(f)を作成した。

【0046】試料(a)の作製

塩化第二錫水和物65重量部と三塩化アンチモン1.5

上記導電性微粒子

200重量部

サランF-310(塩化ビニリデン系共重合体、旭ダウ(株)製商品名)

10重量部

メチルエチルケトン

150重量部

この分散液を用い次の処方の塗布液を調製し、厚みが100μmのポリエチレンテレフタレートフィルムに乾燥

塗布量が1.3g/m²になるように塗布し、130℃で2分間乾燥した。

上記分散液

15重量部

サランF-310

3重量部

メチルエチルケトン

100重量部

シクロヘキサノン

20重量部

m-クレゾール

5重量部

更にこの層の上に次の処方の液を乾燥塗布量が0.2g/m²になるように塗布し、130℃で1分間乾燥し

た。

セルローズトリアセテート

1重量部

メチレンジクロリド

60重量部

エチレンジクロリド

40重量部

エルカ酸アミド

0.01重量部

この試料(a)の表面電気抵抗値を絶縁抵抗測定器(川口電極社製VE-30型)で測定したところ25℃、25%RHで7×10⁸Ωであった。

【0047】試料(b)～(f)の作成

上記導電性微粒子の添加量を変えて、試料(b)～(f)を作成した。それぞれの電気抵抗値は表2の通りであった。

【0048】

表2

試料(b) 10¹⁰Ω

試料(c) 10¹¹Ω

試料(d) 10¹²Ω

試料(e) 10¹³Ω

試料(f) 10⁹Ω

【0049】仮支持体として上記の試料(a)～(f)のフィルムを用い、導電性層とは反対側の面に、実施例4と同じ熱可塑性樹脂層、中間層、および感光性樹脂層を設けた。さらに上記感光性樹脂層の上にポリプロピレン(厚さ12μm)のカバーフィルムを圧着し、赤色、

重量部をエタノール1000重量部に溶解して均一溶液を得た。この溶液に1Nの水酸化ナトリウム水溶液を前記溶液のpHが3になるまで滴下してコロイド状酸化第二錫と酸化アンチモンの共沈澱を50℃に24時間放置し赤褐色のコロイド状沈澱を得た。この沈澱を遠心分離により分離した。過剰なイオンを除くため沈澱に水を加え遠心分離によって水洗した。この操作を3回繰り返して過剰イオンを除去した。この沈澱100重量部を水1,000重量部に混合し、650℃に加熱した焼成炉中へ噴霧し平均粒子径=0.15μmの青味がかった導電性微粒子を得た。上記導電性微粒子を下記処方、ペイントシェーカー(株)東洋精材製作所製)で5時間分散した。

青色、緑色および黒色感光性転写材料を作成した。上記の様に作成した感光性転写材料を用いて、実施例1と同様にカラーフィルターを作成した。得られたカラーフィルターは画素の欠落もなく、下地との密着性も良好であった。さらに、仮支持体剥離時に静電ショックも感じなかった。

【0050】比較例6

何の処理もしていない100μm厚のポリエチレンテレフタレートフィルムを用いた他は実施例6と同様にし、感光性転写材料を作製した。この感光性転写材料を用いて、実施例1と同じ方法でカラーフィルターを作製するに当たり、仮支持体を剥離する際に強い電撃ショックを感じた。また得られたカラーフィルターはゴミの付着に基づく画素中のピンホールがあった。

【0051】比較例7

既述の通り、表面電気抵抗が10¹⁴Ωとなるように導電性粒子の添加量を減らしたことの他は、試料(a)と同様に試料(f)を作製し、これを用いて実施例6と同様に感光性転写材料を作製した。この感光性転写

材料を用いて、実施例 1 と同様にカラーフィルターを製作するに当たり、仮支持体と熱可塑性樹脂層を剥離する際に強い電撃ショックを感じた。また得られたカラーフィルターはゴミの付着に基づく画素中のピンホールがあった。

【0052】比較例 8

100 μ m 厚 PET の上に実施例 1 で示した熱可塑性樹脂層を 5 μ m 膜厚で設け、さらに実施例 1 の中間層と感光性樹脂層をこの順で設けた赤色、緑色、青色および黒色感光性転写材料を作成した。実施例 1 と同様に各色感光性転写材料を貼り合わせ、露光、現像を繰り返し、透明ガラス基板上にカラーフィルターを作成した。この場合、2 色目以降の貼り合わせ時に気泡が残り、画素の欠落が認められ、また画素中に気泡が残っているものが存在するので下地との密着も悪かった。

【0053】比較例 9

熱可塑性樹脂層の厚みが 5 μ m である以外は実施例 2 と同様にして感光性転写材料を作成した。この感材を用いて実施例 2 と同様な方法で整面した銅張り積層板上にレ

ジストパターンを形成したところ、パターン画像は得られたが、画像の基板への密着不良が多く、実用性のない物であった。

【0054】

【発明の効果】本発明の感光性転写材料では、転写される感光性樹脂層及び中間層と仮支持体の間に、仮支持体と申し分のない離型性を示す、クッション作用を有する熱可塑性樹脂層（C 層）を設けた層構成を有し、基板に凹凸があつても気泡残りが無い転写が可能であり、簡便な転写法で質の優れた単色もしくは多色のパターンを形成することができる。該熱可塑性樹脂層がアルカリ可溶性なので、引き続き処理によりこれを容易に除去でき、基板の汚れが生じない。また、仮支持体に導電性を付与し、表面電気抵抗を $10^{13} \Omega$ 以下にすると、取扱時に電撃ショックがなく、ゴミの付着による故障も生じない。更に、熱可塑性樹脂層及び中間層と、感光性樹脂層を別々に現像（2 段現像）するので、現像ムラや現像液の過度の疲労を防ぐことができる。

フロントページの続き

(72) 発明者 井上 浩治

静岡県富士宮市大中里 200 番地 富士写真
フィルム株式会社内